

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :
2004-014906

(43)Date of publication of application :
15.01.2004

(51)Int.Cl.
H01F 41/02

B22F 3/00

C22C 38/00

C22C 38/60

H01F 1/08

(21)Application number :
2002-168294

(71)Applicant :
SUMITOMO SPECIAL METALS CO LTD

(22)Date of filing :
10.06.2002

(72)Inventor :
NISHIUCHI TAKESHI
KANEKIYO HIROKAZU

(54) NANOCOMPOSITE BULK MAGNET AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method of a nanocomposite bulk magnet of an R-Fe-B system, which has a high density as a bulk mold and excellent anti-corrosion.

SOLUTION: This method includes a step of preparing quickly cooled nanocomposite magnetic alloy powder of a an R-Fe-B system containing 10 % by mass of first grains 53 μ m or less in diameter, and a step to obtain a bulk mold by hot molding the above quench nanocomposite magnetic alloy powder.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.***** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

It is a manufacturing method of nano composite bulk magnets which have at least one sort of hard magnetic phases, and at least one sort of soft magnetic phases,
A process for which quenching after alloy powder of a R-Fe-B system in which particle diameter contains the 1st particle of 53 micrometers or less in more than 10 mass % is prepared,

A process of acquiring a bulk Plastic solid by carrying out hot forming of said quenching after alloy powder,

A manufacturing method of bulk magnets to include.

[Claim 2]

A manufacturing method of the bulk magnets according to claim 1 whose aspect ratio of not less than 60% of particles of said quenching after alloy powder particle diameter is 0.4 or more by number percentage of said 2nd particle including the 2nd particle of more than 106 micrometers.

[Claim 3]

A process for which said quenching after alloy powder is prepared,
A process at which thickness produces a not less than 60-micrometer quenching alloy of 300 micrometers or less by quenching a molten metal,
A process of grinding said quenching alloy,
A manufacturing method of the bulk magnets according to claim 1 or 2 to include.

[Claim 4]

A manufacturing method of the bulk magnets according to any one of claims 1 to 3 which particle size distribution of a mass basis of said quenching after alloy powder has at least two peaks, and includes at least one peak which said at least two peaks have in 106 micrometers or less.

[Claim 5]

A manufacturing method of the bulk magnets according to any one of claims 1 to 4 with which said bulk Plastic solid contains alpha-Fe phase.

[Claim 6]

A manufacturing method of the bulk magnets according to any one of claims 1 to 4 with which said bulk Plastic solid contains an iron group boride phase.

[Claim 7]

A manufacturing method of the bulk magnets according to any one of claims 1 to 6 which includes further a process of carrying out a surface treatment to said bulk Plastic solid.

[Claim 8]

Bulk magnets manufactured by the manufacturing method according to any one of claims 1 to 7.

[Claim 9]

Bulk magnets manufactured by the manufacturing method according to claim 7,
comprising:
Said bulk Plastic solid.
A tunic formed in the surface of said bulk Plastic solid.

[Claim 10]

The bulk magnets according to claim 9 whose thickness of said tunic is 5 micrometers or less.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.***** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to bulk magnets produced from the nano composite quenching alloy of a R-Fe-B system, and a manufacturing method for the same.

[0002]

[Description of the Prior Art]

A R-Fe-B system permanent magnet has the highest maximum magnetic energy product in various magnets, and is used for various uses.

[0003]

A R-Fe-B system permanent magnet is used as a bond magnet which mixed with the

binding material the quenching after alloy powder produced by grinding the quenching alloy produced using quenching methods, such as a melt spinning process. However, in a bond magnet, since it is difficult to raise the volume fraction of quenching after alloy powder to not less than 80%, magnetic properties are restricted.

[0004]

As a magnet whose volume fraction of quenching after alloy powder is higher than a bond magnet, bulk magnets (called a "full DENSU magnet") are known. For example, MQ2 (isotropic magnet) and MQ3 (anisotropic magnet) are marketed from MQI as R-Fe-B system bulk magnets. These bulk magnets have only a hard magnetic phase which has a Nd₂Fe₁₄B type crystal structure as a magnetic phase, and are manufactured by carrying out densification of the quenching after alloy powder by methods, such as hot forming (for example, hotpress).

[0005]

On the other hand, the so-called highly efficient-ization of the nano composite magnet (a "replacement spring magnet" or sometimes only called a "spring magnet") is progressing in recent years. A nano composite magnet is a magnet with which hard magnetic phases, such as Nd₂Fe₁₄B phase, and soft magnetic phases, such as alpha-Fe phase and an iron group boride phase (for example, Fe₃B phase and Fe₂₃B₆ phase), formed the organization by nanometer order.

High magnetization can be obtained.

In this specification, the nano composite magnet which contains the hard magnetic phase which has a Nd₂Fe₁₄B type crystal structure at least as a hard magnetic phase, and includes at least one sort of soft magnetic phases, such as alpha-Fe phase and an iron group boride phase, is made a R-Fe-B system nano composite magnet. A R-Fe-B system nano composite magnet is also manufactured from the quenching after alloy powder produced by grinding the quenching alloy produced using quenching methods, such as melt spinning. As for nano composite bulk magnets, the quenching after alloy powder which is the raw material does not need to have a nano composite organization, and the final bulk Plastic solid should just have a nano composite organization. In this specification, the quenching after alloy powder which can serve as a nano composite magnet eventually may be called "the quenching after alloy powder for nano composite magnets."

[0006]

There is an advantage that a R-Fe-B system nano composite magnet is low (typically less than ten atom %), therefore its content of a rare earth element is comparatively cheaper than the conventional R-Fe-B system permanent magnet represented by MQ powder. The phase (.) which was rich in the grain boundary of Nd₂Fe₁₄B phase in the conventional R-Fe-B system permanent magnet at Nd Namely, to the phase whose content of Nd is higher than the stoichiometric composition of Nd₂Fe₁₄B phase existing to a R-Fe-B system nano composite magnet. Since a phase with high content of such a rare earth element does not exist, it has the advantage that a magnet's own corrosion resistance is comparatively excellent. Therefore, it is expected that the R-Fe-B system nano composite magnet can acquire corrosion resistance sufficient also by a surface treatment simpler than the conventional R-Fe-B system permanent magnet.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

The bulk magnets of a R-Fe-B system nano composite magnet have not come [however,] to be marketed yet.

[0008]

One of the main causes has formed the bulk Plastic solid precise enough to the difficult thing using the quenching after alloy powder for nano composite magnets. In the manufacturing process of the conventional R-Fe-B system permanent magnet this, A phase with high content of the rare earth element mentioned above turns into the liquid phase at the time of hot forming, and it thinks because the liquid phase is not formed in the manufacturing process of a R-Fe-B system nano composite magnet to this liquid phase contributing to eburnation of a bulk Plastic solid.

[0009]

If many openings and holes are formed in the surface of a bulk Plastic solid even if the bulk Plastic solid of a certain amount of density is acquired using the quenching after alloy powder for nano composite magnets, even if a surface treatment is performed to a bulk Plastic solid and it forms a tunic in the surface, corrosion resistance may fully be unable to be improved. This found out from various

experiments that it was simply dependent on distribution of not a problem but the opening of density of a bulk Plastic solid, or a hole.

[0010]

This invention is made in view of these many points, and there is the main purpose in providing nano composite bulk magnets of a R-Fe-B system excellent in corrosion resistance, and a manufacturing method for the same while raising the density of the bulk Plastic solid of a R-Fe-B system nano composite magnet.

[0011]

[Means for Solving the Problem]

A manufacturing method of bulk magnets by this invention is a manufacturing method of nano composite bulk magnets which have at least one sort of hard magnetic phases, and at least one sort of soft magnetic phases, A process for which quenching after alloy powder of a R-Fe-B system in which particle diameter contains the 1st particle of 53 micrometers or less in more than 10 mass % is prepared, and a process of acquiring a bulk Plastic solid by carrying out hot forming of said quenching after alloy powder are included.

[0012]

As for said quenching after alloy powder, it is preferred that particle diameter is [an aspect ratio of not less than 60% of particles] 0.4 or more by number percentage of said 2nd particle including the 2nd particle of more than 106 micrometers.

[0013]

In a certain desirable embodiment, a process for which said quenching after alloy powder is prepared includes a process at which thickness produces a not less than 60-micrometer quenching alloy of 300 micrometers or less, and a process of grinding said quenching alloy, by quenching a molten metal.

[0014]

Particle size distribution of a mass basis of said quenching after alloy powder has at least two peaks, and, as for said at least two peaks, it is preferred to include at least one peak in 106 micrometers or less.

[0015]

In a certain embodiment, said bulk Plastic solid contains alpha-Fe phase. Or said bulk Plastic solid may also contain an iron group boride phase.

[0016]

In a certain desirable embodiment, a process of carrying out a surface treatment to said bulk Plastic solid is included further.

[0017]

Bulk magnets by this invention are manufactured by one of the above-mentioned manufacturing methods.

[0018]

Bulk magnets are provided with the following in a desirable embodiment.

Bulk Plastic solid.

A tunic formed in the surface of said bulk Plastic solid.

As for thickness of said tunic, it is preferred that it is 5 micrometers or less.

[0019]

[Embodiment of the Invention]

The manufacturing method of the nano composite bulk magnets of this invention includes the process for which the quenching after alloy powder for R-Fe-B system nano composite magnets in which particle diameter contains the 1st particle of 53 micrometers or less in more than 10 mass % is prepared, and the process of acquiring a bulk Plastic solid by carrying out hot forming of this quenching after alloy powder.

[0020]

As quenching after alloy powder for R-Fe-B system nano composite magnets used for this invention, At least one sort of elements, iron or iron chosen from a rare earth element (yttrium is included), other transition metal elements, and boron or boron and carbon can be used as the main ingredients, and the content of a rare earth element can use the thing of less than ten atom % conveniently.

[0021]

As for the quenching after alloy powder for R-Fe-B system nano composite magnets used for this invention, what is manufactured by heat-treating the quenching after alloy powder produced using quenching methods, such as a melt spinning process, in the molten metal of the rare earth alloy of a predetermined presentation is

preferred. As for the organization in final bulk magnets, it is preferred that the average crystal grain diameter forms the nano composite organization which has a hard magnetic phase and a soft magnetic phase of 500 nm or less.

[0022]

The hard magnetic phase in final bulk magnets is a hard magnetic phase (since it is easy, it may only be called "Nd₂Fe₁₄B phase".) which has a Nd₂Fe₁₄B type crystal structure, Soft magnetic phases are alpha-Fe phase, an iron group boride phase (for example, Fe₃B phase and Fe₂₃B₆ phase), etc.

[0023]

Since it will become difficult to originate in the difficulty of eburnation and to decrease a surface opening if a bulk Plastic solid is formed using the after alloy powder which crystallization followed when using here the material which forms an iron group boride phase by crystallization as a soft magnetic phase, It is preferred to use the after alloy powder (for example, amorphous volume % not less than 30%) containing an amorphous substance.

[0024]

The presentation of such quenching after alloy powder is empirical formula T_{100-x-yQxRy} (Fe T.). Or the transition metal element containing at least one sort of elements chosen from the group which consists of Co and nickel, and Fe, At least one sort of elements chosen from the group which Q becomes from B and C, R is expressed by at least one sort of rare earth metal elements which do not contain La and Ce substantially among rare earth elements (Y is included), It is preferred that the composition ratios x and y are what satisfies 10atom% \leq x \leq 30atom% and one atom % \leq y \leq 10-atom %, respectively, and it is still more preferred to satisfy 10atom% \leq x \leq 20atom% and three atom % \leq y \leq 10-atom %. Although omitted in the above-mentioned empirical formula, At least one sort of elements etc. which are chosen from the group which consists of aluminum, Si, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Ga, Zn, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Pt, Pb, and Au in a part of Fe in the range below the whole ten atom % may replace, and an inevitable impurity may be included.

[0025]

On the other hand, since alpha-Fe phase contributes to eburnation of a bulk Plastic solid, the material which forms alpha-Fe phase by crystallization as a soft magnetic phase can be conveniently used by this invention.

[0026]

The presentation of such quenching after alloy powder is empirical formula T_{100-x-yQxRy} (Fe T.). Or the transition metal element containing at least one sort of elements chosen from the group which consists of Co and nickel, and Fe, At least one sort of elements chosen from the group which Q becomes from B and C, R is expressed by at least one sort of rare earth metal elements which do not contain La and Ce substantially among rare earth elements (Y is included), It is preferred that the composition ratios x and y are what satisfies 3atom% \leq x \leq 10atom% and pentatomic % \leq y \leq 11-atom %, respectively, and it is still more preferred to satisfy pentatomic % \leq x \leq 10atom% and six atom % \leq y \leq 10-atom %. Although omitted in the above-mentioned empirical formula, At least one sort of elements etc. which are chosen from the group which consists of aluminum, Si, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Ga, Zn, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Pt, Pb, and Au in a part of Fe in the range below the whole ten atom % may replace, and an inevitable impurity may be included.

[0027]

Since a hard magnetic phase is corroded preferentially and the exchange interaction between a hard magnetic phase and a soft magnetic phase required for the manifestation of the magnetic properties of a nano composite magnet is no longer obtained fully by plating etc. when the volume ratio of a hard magnetic phase is small, In a nano composite magnet with a high (for example, not less than 60%) volume ratio of a hard magnetic phase, the effect of this invention is acquired notably.

[0028]

From the above viewpoint, as a presentation of the quenching after alloy powder for R-Fe-B system nano composite magnets used for this invention, In the above-mentioned empirical formula, what satisfies pentatomic % \leq x \leq 15atom% and pentatomic % \leq y \leq 10-atom % is preferred, and the thing in the range of pentatomic % \leq x \leq 10atom% from which the nano composite magnet with which a soft magnetic phase mainly contains alpha-Fe phase is obtained, and six atom % \leq y \leq 8-atom %** is still more preferred.

[0029]

It has an above-mentioned presentation, and the quenching after alloy powder for nano composite magnets which forms an above-mentioned organization eventually adjusts so that particle diameter may contain the 1st particle of 53 micrometers or less in more than 10 mass %. This is obtained by adjusting particle size distribution by grinding, a classification, etc. in the quenching alloy obtained by the quenching method if needed.

[0030]

When particle diameter includes the 1st particle of 53 micrometers or less in the quenching after alloy powder with which production of a bulk Plastic solid is presented in more than 10 mass %, while being able to raise the density of a bulk Plastic solid, Distribution of the opening (a hole is included) formed into a bulk Plastic solid becomes uniform, and the opening formed in the surface of a bulk Plastic solid becomes few and small. As a result, bulk magnets excellent in corrosion resistance are obtained by performing a surface treatment to a bulk Plastic solid, and forming a tunic.

[0031]

Since the opening formed in the surface of a bulk Plastic solid is small few when using wet-surface-treatment methods, such as the plating method and electropainting, for the bulk magnets by this invention and forming a tunic especially, the problem of the corrosion-resistant fall by a treating solution remaining under a tunic is controlled. When using a resin painting method, and the solvent which remains in an opening evaporates, it is controlled that a pinhole is formed in a tunic. When adopting the thin film depositing methods, such as vacuum deposition, it is controlled that a pinhole is formed in a tunic by the coating defect in the gap part of a bulk Plastic solid.

[0032]

As for the quenching after alloy powder used for this invention, it is preferred that particle diameter is [the aspect ratio of not less than 60% of particles] 0.4 or more by the number percentage of the 2nd particle including the 2nd particle of more than 106 micrometers. This reason is explained below.

[0033]

Although the aspect ratio (the length of long/major axis of a minor axis) was less than 0.3, in order to form the liquid phase in a hot-forming process, as for the conventional R-Fe-B system quenching after alloy powder represented by MQ powder, the bulk Plastic solid precise enough was acquired. That is, in manufacture of the conventional R-Fe-B system bulk magnets, the aspect ratio of the quenching after alloy powder used as the raw material was not an important factor which raises compactness. However, as mentioned above, in order that the quenching after alloy powder for nano composite magnets might not form the liquid phase in a hot-forming process, it turned out that an aspect ratio influences compactness.

[0034]

Then, as a result of examining many things, when the particle diameter contained in quenching after alloy powder adjusts so that the aspect ratio of not less than 60% of particles may become 0.4 or more by the number percentage of the 2nd particle of more than 106 micrometers showed that compactness could be improved. As a result of distribution of the opening where particle diameter will be formed into a green compact (powder compact) at them if an aspect ratio includes 0.4 or more particles in the particles of more than 106 micrometers becoming uniform and distributing the 1st above-mentioned particle to this opening, it is thought that a more precise bulk Plastic solid is acquired by hot forming. It is more preferred that the aspect ratio of not less than 70% of particles of the 2nd particle is 0.4 or more.

[0035]

The particle diameter in quenching after alloy powder the aspect ratio of the 2nd particle of more than 106 micrometers, After particle diameter removed a particle of 106 micrometers or less using the sieve of JIS8801 conformity, using the device which particle shape understands, the electron microscope etc. measured the aspect ratio of each particle, and (aspect ratio asked for them from 0.4 or more particle numbers / measured total) of particles.

[0036]

As for the mean particle diameter of quenching after alloy powder, it is still more preferred that 300 micrometers or less are preferred and is in the not less than 50-micrometer range of 200 micrometers or less from a viewpoint of compactness. It is preferred that the particle diameter more than 95 mass % of quenching after alloy

powder is 300 micrometers or less.

[0037]

The particle size distribution of the mass basis of quenching after alloy powder has at least two peaks, and if particle size distribution is adjusted as at least one side of them is in 106 micrometers or less, compactness can be improved further. The particle size distribution of a mass basis is searched for using the sieve of JIS8801 conformity.

[0038]

The quenching after alloy powder containing the particles of the above aspect ratios, It is efficiently producible by quenching a molten metal using a melt spinning process or the strip cast method by grinding the quenching alloy obtained by thickness producing a not less than 60-micrometer quenching alloy of 300 micrometers or less. Since the thing which has small particle diameter is in the tendency for an aspect ratio to become large, If it grinds so that the aspect ratio of 60% (number percentage) of the above particles of the particles of more than 106 micrometers may become 0.4 or more, 0.4 or more will be the aspect ratio of the particles of 60% (number percentage) ** of a particle of 106 micrometers or less. Grinding is ground after, carrying out coarse grinding of the quenching alloy for example, until particle diameter is set to about 850 micrometers or less with a power mill apparatus until particle diameter is set to about 150 micrometers - about 300 micrometers with a pin disc mill device.

[0039]

The quenching after alloy powder for nano composite magnets may be produced using a gas atomizing method. When producing after alloy powder from a molten metal using a gas atomizing method, there is no necessity that an aspect ratio performs a grinding process separately after that with quenching since 0.4 or more granular powder particles are obtained. When based on a gas atomizing method, it is preferred to adjust the size of a powder particle to 150 micrometers or less so that cooling may be attained even inside a powder particle at homogeneity.

[0040]

What was quenched may be used for the quenching after alloy powder with which formation of a bulk Plastic solid is presented as it is, and suitably, since it heat-treats for crystallization, it may be used for it. Before heat treatment or the back may be available for grinding or grain refining. The powder which heat-treated, and the powder which has not performed heat treatment may be mixed and used.

[0041]

A bulk Plastic solid is produced by carrying out hot forming of the quenching after alloy powder for nano composite magnets prepared as mentioned above. At this time, the metal powder (for example, aluminum) and inorganic powder (for example, glass, silicon oxide) of less than 10 volume % may be mixed to quenching after alloy powder.

[0042]

As the method of hot forming, discharge plasma sintering, hot pressing, etc. are employable. According to the shape of the target bulk Plastic solid, compression molding, extrusion molding, etc. can be suitably used together.

[0043]

Discharge plasma sintering can be performed using the discharge-plasma-sintering device shown in drawing 1, for example.

[0044]

This device is provided with the following.

Water-cooled chamber 26.

The sintering dice 27 located in the inside.

The upper punch 28a and the lower punch 28b for giving a pressure to the granular material in this sintering dice 27.

The upper punch 28a and the lower punch 28b are constituted so that it can energize to a granular material according to the special sintering power supply 31, while being pressed by the special pressurizing mechanism 29. Via the upper punch electrode 30a and the lower punch electrode 30b, the special sintering power supply 31 invests electric power in the granular material in the dice 27, and forms discharge plasma. The special pressurizing mechanism 29 and the special sintering power supply 31 are controlled by the control device 32. As a material of the sintering dice 27, the upper punch 28a, and the lower punch 28b, publicly known materials, such as carbon and cemented carbide, can be used.

[0045]

In the discharge plasma sintering performed using such a device, a direct current and a pulse current sequence are passed in piles, and since an excessive arc discharge phenomenon just before shifting to arc discharge by it is used, effective sintering can be performed under application of pressure. In more detail, pulse form direct electrical energy is supplied to a green compact particle gap, and the energy of the high-temperature plasma generated in an instant by spark discharge is exploited for sintering. Therefore, rapid temperature up is possible and it is easy to control the grain growth in the end of precursor powder. Thus, since it is suitable for forming a precise sintered compact for a short time, when discharge plasma sintering produces a nano composite bulk Plastic solid like this invention, it is preferred.

[0046]

If the pressure of 10 or more MPa is impressed to quenching after alloy powder with such a device, a good bulk Plastic solid can be acquired at the sintering temperature of 400 ** - about 850 **. Although the optimal pressure range changes with presentations of quenching after alloy powder, it is preferred that it is in the 50 or more MPa range of 500 or less MPa.

[0047]

Since the above quenching after alloy powder is used in this invention, the bulk Plastic solid which has not less than 90% of density of alloy true density can be acquired, and the hole formed in the surface of a bulk Plastic solid is still smaller few. Therefore, bulk magnets excellent in corrosion resistance are obtained by carrying out a surface treatment to the bulk Plastic solid acquired by doing in this way.

[0048]

Magnetic anisotropy can be given by performing plastic working to a bulk Plastic solid using a hot-extrusion molding method etc. Magnetic properties may be optimized by heat-treating further to a bulk Plastic solid. In order to remove the oxidizing zone of the surface of an OK or bulk Plastic solid for the dimensional accuracy needed for the last target, processing of versatility, such as grinding, may be performed.

[0049]

As a surface treatment method, a publicly known method can be used widely. Organic materials (a low molecule, polymers, etc.) and an inorganic organic composite material can also be used for the protective film formed of a surface treatment also inorganic materials (metal, ceramics, an inorganic polymer, etc.). These protective films can be formed by various methods according to the material to be used.

[0050]

for example, a metal membrane -- the plating methods (electrolysis plating, a nonelectrolytic plating method, etc.) and various thin film deposition art (a vacuum deposition method, the ion plating method, a sputtering technique, the ion beam method, etc.) -- the method etc. which are immersed in the molten metal of low melting points, such as Sn and Zn, and are cooled are employable further. It is preferred to form as a metal tunic using the alloy containing aluminum, titanium, nickel, copper, chromium, and these, and what is necessary is just to choose suitably an adhesive property with the adhesives used when bulk magnets are fixed to a device, surface cleaning nature, etc. according to a use.

[0051]

The film of a ceramics material may be formed using thin film deposition art like a metal membrane, and a treating solution, alkali silicate solution, etc. in the case of using a sol gel process may be used for it, and it may form them using a dipping method, a spray method, etc. An electrophoresis electrodeposition process etc. may be adopted.

[0052]

A resin layer can be formed using various methods, such as electropainting, spray painting, electrostatic coating, dip paint, and the roll coat method, using the charge of an organic high polymer material. The film of an inorganic polymer material (for example, silicone resin) can also be formed in a similar way.

[0053]

A protective film can also be formed using low-molecular-weight organic materials, such as coupling agents (the Silang system, a titanate system, an aluminate system, a zirconate system, etc.) and benzotriazol. These low molecule organic materials can

be given to a bulk Plastic solid by various methods as a solution.

[0054]

A protective film can also be formed by laminating particles by various methods (deposition). As particles, metal particles, such as aluminum, Zn, nickel, Cu, Fe, Co, Sn, Pb, Au, and Ag, SiO₂, aluminum₂O₃, ZrO₂, MgO, A metallic oxide and composite metal oxides (glass is included), such as TiO₂, mullite, a titanate, and a silicic-acid salt, Resin particulates, such as ceramic particles, such as TiN, AlN, BN, TiC, TiCN, and TiB₂, polytetrafluoroethylene, and an acrylic resin, carbon black, MoS₂, etc. are mentioned.

[0055]

Since these particles are fixed to the surface of a bulk Plastic solid, a binder may be used if needed. As a material of a binder, high molecular compounds, such as low-molecular-weight organic compounds, such as inorganic materials, such as chromic acid, molybdic acid, phosphoric acid, and these salts, and a coupling agent, and organic resin, etc. can be used.

[0056]

Particles may be made to adhere to the binder layer which could use the applying methods, such as a spray method and a dipping method, and formed in the surface of a bulk Plastic solid beforehand what mixed particles and a binder beforehand as a method of fixing particles to the surface of a bulk Plastic solid using mechanical power. If needed, it may heat-treat and particles may be stuck to a bulk molded body surface still more firmly.

[0057]

It not only may form a protective film in the bulk Plastic solid after shaping as a new film, but it may form it by reforming the surface of a bulk Plastic solid. A reaction with the magnetic powder in a bulk molded body surface may be used. For example, various chemical conversion, such as phosphating, zinc phosphate processing, manganese phosphate processing, calcium phosphate processing, phosphoric acid chromate treatment, chromate treatment, zirconic acid processing, tungstic acid processing, and molybdenum acid treatment, can be mentioned.

[0058]

Since the content of the rare earth element (typically Nd) in the bulk Plastic solid in this invention is low here, even if it uses the chemical conversion generally used in the field of steel, sufficient corrosion resistance can be acquired.

[0059]

The oxide film of suitable thickness may be formed by oxidizing the surface of a bulk Plastic solid by various methods. Here, since the nano composite magnet in this invention does not contain in essence the phase (typically Nd rich phase) which was rich in the rare earth element, it can form corrosion resistance and the oxide film excellent in especially the corrosion resistance under humid.

[0060]

As mentioned above, since the bulk Plastic solid of this invention can lessen an opening intrinsically, it is excellent in corrosion resistance, and fits various surface treatments, but various sealing may be performed in order to improve magnetic reliability further, when used by a harsh environment.

[0061]

The surface treatment mentioned above may form a cascade screen using material which may combine suitably, for example, is different.

[0062]

As mentioned above, the nano composite bulk Plastic solid by this invention, Since it is small compared with MQ2 and MQ3 of the former [content / of a rare earth element] and the opening which corrosion resistance is intrinsically excellent in, and also is formed on the surface of a Plastic solid is small few, Even if it forms a tunic thinner than before, the conventionally outstanding corrosion resistance is acquired and the effect which was excellent especially when the thickness of a tunic was 5 micrometers or less is demonstrated. Thus, by the ability to make thickness of a tunic small, the magnetic gap at the time of including in a motor etc. is decreased, and it becomes possible to obtain a motor with high energy efficiency.

[0063]

When performing wet surface treatment, such as plating, the advantage to which it reduces the processes for management and exchange of a treating solution since there is less quantity to which the constituent of a nano composite bulk Plastic solid is eluted in a treating solution than MQ2 and MQ3 magnet and which can carry out things

is also acquired.

[0064]

[Example]

(Example A)

In the argon atmosphere of 30kPa, with the peripheral velocity of 15 m/min, absolute pressure rotates and a copper alloy nature cooling roller with a diameter [in which the 5-15-micrometer-thick chromium plating layer was formed] of 350 mm by a melt spinning process (the single rolling method). The thin band of the quenching alloy which has the presentation (atomic ratio) of Nd_{5.5}Fe₆₆B_{18.5}Co₅Cr₅ was produced.

[0065]

As a result of measuring the crystal structure of the obtained quenching alloy thin band by an X diffraction, about 100% of thin bands were amorphous.

[0066]

After grinding the thin band of the above-mentioned quenching alloy using a power mill and a pin disc mill, it classified using the standard sieve of JIS8801 conformity, and as shown in Table 1, grain refining was performed, and it was considered as the quenching after alloy powder of Examples 1 and 2 and the comparative example 1.

[0067]

[Table 1]

[0068]

As a result of particle diameter's asking for an aspect ratio with an electron microscope about 200 particles over 106 micrometers among the particles for which each powder is constituted, 0.4 or more things of Example 2 of the comparative example 1 were [Example 1] 52% about 62.5% 91%.

[0069]

11.78 g of samples of Examples 1 and 2 and the comparative example 1 were used as the bulk magnets of 20 mm in diameter, and the 5-mm (aim size) circle configuration of height by performing compression molding between heat by the following methods.

[0070]

As a compression molding device between heat, the dice made from cemented carbide and the punch were used using the discharge-plasma-sintering device shown in drawing 1.

[0071]

After having invested after alloy powder in the metallic mold, setting in the discharge-plasma-sintering device and decompressing the inside of a device to 1 Pa or less, discharge plasma sintering (pulse energization sintering) was performed under the application of pressure of 196MPa.

[0072]

The temperature at the time of discharge plasma sintering made the hole in the dice made from cemented carbide, and inserted and measured the thermo couple.

[0073]

The heating rate by pulse energization sintering was set to 40 °C / min, was held for 5 minutes at 670 °C after that, and stopped and cooled energization radiationally after that. The acquired bulk Plastic solid was elaborated by 94% of density of alloy true density.

[0074]

After carrying out barrel finishing of the ten above-mentioned bulk Plastic solids and removing a surface oxidizing zone, it supplied to the steel ball 2 mm in diameter, and the barrel jig of the product made from a heat-resistant plastic together. After the above-mentioned barrel was immersed in the treating solution of 30 °C of solution temperature which consists of sodium nitrate 0.2 mol/L and sulfuric acid 1.5vol% for 4 minutes at the number of rotations of 5 rpm, it cleaned ultrasonically for 30 seconds with the ion exchange water below 1microS/cm promptly, and plating was started promptly after that.

[0075]

Then, 240 g/L of nickel sulfate and 6 hydrates, 45 g/L of nickel chloride and 6 hydrates, 2-butene 1 and 4 diol as 30 g/L of boric acid, and a brightening agent 0.2 g/L, After having used pH=4.2 (nickel carbonate adjusts) which 1 g/L of saccharin used, and the plating bath of 50 °C of solution temperature, performing electrolysis

plating for 100 minutes by current density 0.2 A/dm² and forming a nickel-plating tunic, it rinsed by taking out a magnet from a barrel. The thickness (average value of five magnets) of the plating tunic measured by the fluorescence-X-rays thickness gage is shown in Table 2.

[0076]

The appearance of the magnet after neglecting ten obtained magnets under 80 **90% of high-humidity/temperature for 500 hours was investigated. Appearance is viewing and abnormalities, such as blistering of rusting and a tunic, considered as success what was not accepted. A result is shown in Table 2.

[0077]

It turns out that the corrosion resistance of the bulk magnets of an example with which the content of a particle of 53 micrometers or less contains a particle of 53 micrometers or less compared with the comparative example using little after alloy powder in more than 10 mass % is excellent so that clearly from Table 2.

[0078]

Especially the after alloy powder used for Example 1 has many rates of particles that an aspect ratio exceeds 0.4 among the particles of more than 106 micrometers in particle diameter, Since there are still few holes which it has two peaks in the particle size distribution of the mass basis, and one peak is in 106 micrometers or less, and are formed in the surface of a bulk Plastic solid as a result and they are small, the outstanding corrosion resistance is shown.

[0079]

[Table 2]

[0080]

The magnetic characteristics before and behind neglect under high-humidity/temperature were evaluated using BH marker about the magnet of Example 1. A result is shown in Table 3. Most falls of the magnetic properties by high-humidity/temperature neglect were not seen.

[0081]

[Table 3]

[0082]

(Example B)

Nd: After throwing in in crucible 8.9atom%, B:12.6atom%, Ti:3.0atom%, C:4atom%, Nb:1atom%, and 5 kg of raw materials blended so that it might become the alloy composition of the remainder Fe, the molten metal was obtained by high-frequency induction heating in Ar atmosphere held to 50kPa.

[0083]

The quenching alloy was obtained using the strip cast method. By tilting crucible, the above-mentioned molten metal was supplied via the shot on the cooling roller made from the pure copper which rotates with the roll surface peripheral velocity of 14 m/second (250 mm in diameter), and, specifically, the molten metal was quenched. When supplying a molten metal to a roll, the speed of supply of the molten metal in that case was adjusted to a part for 1.3-kg/per sections by adjusting the tilt angle of crucible by being on a shot and shunting a molten metal toward two sections.

[0084]

As for the average thickness of the obtained quenching alloy, delta of the standard deviation was 13 micrometers in 85 micrometers. After grinding some obtained quenching alloys to 850 micrometers or less, a hoop belt furnace is used, Ar grain, as a result of analyzing the crystal structure of the magnetic powder which heat-treated by throwing in powder with 20g the speed of supply for /the bottom of mind, and into the furnace part [for belt feed-rate/of 100 mm] held at 780 ** using powder X-ray diffractometry, It comprised a Nd₂Fe₁₄ B phase, a Fe₂₃B₆ phase, and an alpha-Fe phase.

[0085]

Next, after grinding using the above-mentioned quenching alloy pin disc mill and performing a classification using the standard sieve of JIS8801, it adjusted so that it might become magnetic powder with particle size distribution as shown in Table 4.

[0086]
[Table 4]

[0087]

By performing compression molding between heat by the following methods, 11.78 g of samples of Example 3 and the comparative example 2 were used as the 5 mm (aim size) cylindrical bulk magnets of 20 mm in diameter, and height.

[0088]

The dice made from cemented carbide and the punch were used, using a discharge-plasma-sintering device as a compression molding device between heat.

[0089]

After having fed powder into the metallic mold, setting in the discharge-plasma-sintering device and decompressing the inside of a device to 1 Pa or less, discharge plasma sintering (pulse energization sintering) was performed under the application of pressure of 300MPa.

[0090]

The temperature at the time of discharge plasma sintering made the hole in the dice made from cemented carbide, and inserted and measured the thermo couple.

[0091]

The heating rate by pulse energization sintering was set to 100 °C / min, was held for 5 minutes at 780 °C after that, and stopped and cooled energization radiationally after that.

[0092]

Shot blasting was performed to the ten above-mentioned bulk Plastic solids, using Alundum A-180 (made by SIINTOBRATOR) as a projective material, and the oxidizing zone of the surface of the above-mentioned bulk Plastic solid was removed.

[0093]

1 Monomethyl triethoxysilane, 2 what distributed with methanol the SiO₂ particle with a mean particle diameter of 25 nm produced with the liquid phase process, 3 water, 4 Isopropyl alcohol is prepared, respectively and it is 1.0 g et al. [4] Surface treating liquid was adjusted in the sol gel process using the above ingredient. Monomethyl triethoxysilane and SiO₂ consider it as equivalent weight (however, thing which SiO₂-converted monomethyl triethoxysilane) by a weight ratio, and it was made to serve as a solution (a solvent is the above-mentioned methanol + isopropyl alcohol) of 15 mass % in accordance with these. The ratio of monomethyl triethoxysilane to water was set to 1:2.4, and the treating solution was adjusted so that viscosity might serve as 1.3cP.

[0094]

The above-mentioned treating solution was applied to the surface of the above-mentioned bulk Plastic solid, and 200 °C x 20 min heat treatment was performed. The thickness (it measures by electron microscope observation of the fracture surface) of the obtained tunic is shown in Table 4.

[0095]

The appearance of the magnet after neglecting five obtained magnets under 80 °C and 90% of high-humidity/temperature for 100 hours was investigated. Appearance is viewing and abnormalities, such as blistering of rusting and a tunic, considered as success what was not accepted. A result is shown in Table 5.

[0096]

[Table 5]

[0097]

(Example C)

Shot blasting was performed to ten bulk Plastic solids which performed discharge plasma sintering by the same method as Example 3, using Alundum A-180 (made by SIINTOBRATOR) as a projective material, and the oxidizing zone of the surface of the above-mentioned bulk Plastic solid was removed.

[0098]

Evaporation apparatus (while rotating the cylindrical shape barrel produced at the

mesh wire gauze made from stainless steel by 2.2-m³, the content volume of a vacuum chamber) what can perform deposition treatment while supplying wire-like metal deposition material to a melting evaporator : for example, The magnet body was thrown into the cylindrical shape barrel of the same composition as drawing 1 of JP,2001-32062,A, and after carrying out evacuation of the inside of a vacuum chamber until total pressure became below 1.0×10^{-3} Pa, argon gas was introduced so that the total pressure in a vacuum chamber might be set to 1 Pa.

[0099]

Then, rotating the axis of rotation of a barrel at 1.5 rpm, under the condition of bias voltage-500V, sputtering by glow neglect was performed for 15 minutes, and the magnet surface was defecated.

[0100]

Then, rotating the axis of rotation of a barrel at 1.5 rpm in the above-mentioned argon gas atmosphere. This was heated and ionized under the condition of bias voltage-100V, using an aluminum wire as a deposition material, and the aluminum tunic was formed in the surface of a bulk Plastic solid by the ion plating method for 5 minutes.

[0101]

The thickness (average value of five magnets) of the aluminum tunic measured by the fluorescence-X-rays thickness gage was 10.5 micrometers.

[0102]

Then, the bulk magnets which have a surface aluminum tunic were fed into the blasting device, with the application-of-pressure gas which consists of N₂ gas, using GB-AG (made by SIINTOBRATOR) as a projective material, it injected for 15 minutes in projection pressure 0.2MPa, and peening treatment was performed.

[0103]

Although the obtained magnet was neglected under 80 ** and 90% of high-humidity/temperature for 2000 hours, abnormalities, such as blistering of rusting and a tunic, were not accepted. It was 28.5MPa as a result of doing the connecting-and-disconnecting arrival examination which does not paste up and compress the obtained magnet into the jig made of cast iron using anaerobic adhesive (the loctite 366, made in Henkel KGaA Japan). This value is equivalent to the disruptive strength after hardening of these adhesives, and it turned out that the bulk magnets by this invention have the outstanding adhesive property.

[0104]

[Effect of the Invention]

Since the opening formed in the surface of a bulk Plastic solid becomes few and small according to this invention while the density of R-Fe-B system nano composite bulk magnets improves as mentioned above, corrosion resistance improves. Therefore, the bulk magnets which have the corrosion resistance the former and more than equivalent are obtained with a tunic thinner than before by performing a surface treatment to this bulk Plastic solid.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a mimetic diagram showing the composition of the discharge-plasma-sintering device used suitably for this invention.

[Description of Notations]

26 Water-cooled chamber

27 Sintering dice

28a Upper punch

28b Lower punch

29 Special pressurizing mechanism

30a Upper punch electrode

30b Lower punch electrode

31 Special sintering power supply

32 Control device

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a mimetic diagram showing the composition of the discharge-plasma-sintering device used suitably for this invention.

[Description of Notations]

26 water-cooled chamber

27 Sintering dice

28a Upper punch

28b Lower punch

29 Special pressurizing mechanism

30a Upper punch electrode

30b Lower punch electrode

31 Special sintering power supply

32 Control device

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-14906

(P2004-14906A)

(43) 公開日 平成16年1月15日(2004.1.15)

(51) Int.Cl. ⁷	F 1	テーマコード (参考)
H 0 1 F 41/02	H 0 1 F 41/02 G	4 K 0 1 8
B 2 2 F 3/00	B 2 2 F 3/00 C	5 E 0 4 0
C 2 2 C 38/00	B 2 2 F 3/00 F	5 E 0 6 2
C 2 2 C 38/60	C 2 2 C 38/00 3 O 3 D	
H 0 1 F 1/08	C 2 2 C 38/60	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 16 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-168294 (P2002-168294)	(71) 出願人	000183417
(22) 出願日	平成14年6月10日 (2002.6.10)		住友特殊金属株式会社
			大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号
		(74) 代理人	100101683
			弁理士 奥田 誠司
		(72) 発明者	西内 武司
			大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号
			住友特殊金属株式会社山崎製作所内
		(72) 発明者	金清 裕和
			大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号
			住友特殊金属株式会社山崎製作所内
		Fターム(参考)	4K018 BA18 BB04 BC06 CA02 KA46
			5E040 AA04 BC00 CA01 HB14 NN05
			NN06
			5E062 CD04 CG07

(54) 【発明の名称】 ナノコンポジットバルク磁石およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 バルク成形体の密度が高く、且つ、耐食性に優れたR-F e-B系のナノコンポジットバルク磁石の製造方法を提供する。

【解決手段】 粒径が53 μm以下の第1粒子を10質量%以上含む、R-F e-B系のナノコンポジット磁石用急冷合金粉末を準備する工程と、前記急冷合金粉末を熱間成形することによってバルク成形体を得る工程とを包含する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 種の硬磁性相および少なくとも 1 種の軟磁性相を有するナノコンポジットバルク磁石の製造方法であって、
 粒径が $53\text{ }\mu\text{m}$ 以下の第 1 粒子を 10 質量%以上含む、 $\text{R}-\text{Fe}-\text{B}$ 系の急冷合金粉末を準備する工程と、
 前記急冷合金粉末を熱間成形することによってバルク成形体を得る工程と、
 を包含する、バルク磁石の製造方法。

【請求項 2】

前記急冷合金粉末は、粒径が $106\text{ }\mu\text{m}$ 超の第 2 粒子を含み、前記第 2 粒子のうちの個数百分率で 60%以上の粒子のアスペクト比が 0.4 以上である、請求項 1 に記載のバルク磁石の製造方法。 10

【請求項 3】

前記急冷合金粉末を準備する工程は、
 合金溶湯を急冷することによって、厚さが $60\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下の急冷合金を作製する工程と、
 前記急冷合金を粉砕する工程と、
 を包含する、請求項 1 または 2 に記載のバルク磁石の製造方法。

【請求項 4】

前記急冷合金粉末の質量基準の粒度分布は、少なくとも 2 つのピークを有し、前記少なくとも 2 つのピークは、 $106\text{ }\mu\text{m}$ 以下にある少なくとも 1 つのピークを含む、請求項 1 から 3 のいずれかに記載のバルク磁石の製造方法。 20

【請求項 5】

前記バルク成形体は $\alpha\text{-Fe}$ 相を含む、請求項 1 から 4 のいずれかに記載のバルク磁石の製造方法。

【請求項 6】

前記バルク成形体は鉄基化合物相を含む、請求項 1 から 4 のいずれかに記載のバルク磁石の製造方法。

【請求項 7】

前記バルク成形体に表面処理を行う工程をさらに包含する、請求項 1 から 6 のいずれかに記載のバルク磁石の製造方法。 30

【請求項 8】

請求項 1 から 7 のいずれかに記載の製造方法によって製造されたバルク磁石。

【請求項 9】

請求項 7 に記載の製造方法によって製造されたバルク磁石であって、前記バルク成形体と、前記バルク成形体の表面に形成された被膜とを有する、バルク磁石。

【請求項 10】

前記被膜の厚さが $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、請求項 9 に記載のバルク磁石。

【発明の詳細な説明】

【0001】

40

【発明の属する技術分野】

本発明は、 $\text{R}-\text{Fe}-\text{B}$ 系のナノコンポジット急冷合金から作製されるバルク磁石およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

$\text{R}-\text{Fe}-\text{B}$ 系永久磁石は、種々の磁石のなかで最大磁気エネルギー積が最も高く、種々の用途に利用されている。

【0003】

$\text{R}-\text{Fe}-\text{B}$ 系永久磁石は、メルトスピニング法などの急冷法を用いて作製された急冷合金を粉砕して得られる急冷合金粉末を結合剤と混合したボンド磁石として用いられる。し 50

かしながら、ボンド磁石では、急冷合金粉末の体積分率を80%以上に高めることが難しいため、磁気特性が制限される。

【0004】

ボンド磁石よりも急冷合金粉末の体積分率が高い磁石として、バルク磁石（「フルデンス磁石」と呼ばれることもある）が知られている。例えば、R-Fe-B系バルク磁石として、MQI社から、MQ2（等方性磁石）およびMQ3（異方性磁石）が市販されている。これらのバルク磁石は、磁性相として $Nd_2Fe_{14}B$ 型結晶構造を有する硬磁性相だけを有し、急冷合金粉末を熱間成形（例えばホットプレス）などの方法で高密度化することにより製造される。

【0005】

一方、近年、いわゆるナノコンポジット磁石（「交換スプリング磁石」または単に「スプリング磁石」と呼ばれることもある。）の高性能化が進んでいる。ナノコンポジット磁石は、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相などの硬磁性相と、 $\alpha-Fe$ 相や鉄基化合物相（例えば、 Fe_3B 相や $Fe_{23}B_6$ 相）などの軟磁性相とが、ナノメートルオーダーで組織を形成した磁石であり、高い磁化を得ることができる。本明細書において、硬磁性相として、少なくとも $Nd_2Fe_{14}B$ 型結晶構造を有する硬磁性相を含み、 $\alpha-Fe$ 相や鉄基化合物相などの少なくとも1種の軟磁性相を含むナノコンポジット磁石をR-Fe-B系ナノコンポジット磁石ということにする。R-Fe-B系ナノコンポジット磁石も、メルトス피ニングなどの急冷法を用いて作製された急冷合金を粉砕して得られる急冷合金粉末から製造される。なお、ナノコンポジットバルク磁石は、その原料である急冷合金粉末がナノコンポジット組織を有している必要はなく、最終的なバルク成形体がナノコンポジット組織を有していれば良い。本明細書において、最終的にナノコンポジット磁石となり得る急冷合金粉末のことを「ナノコンポジット磁石用急冷合金粉末」と呼ぶことがある。

【0006】

R-Fe-B系ナノコンポジット磁石は、MQ粉に代表される従来のR-Fe-B系永久磁石よりも希土類元素の含有率が低く（典型的には10原子%未満）、そのために比較的安価であるという利点がある。また、従来のR-Fe-B系永久磁石では、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相の粒界にNdに富んだ相（すなわち、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相の化学量論組成よりもNdの含有率の高い相）が存在するのに対し、R-Fe-B系ナノコンポジット磁石には、このような希土類元素の含有率が高い相が存在しないので、磁石自身の耐食性が比較的優れるという利点を有している。従って、R-Fe-B系ナノコンポジット磁石は、従来のR-Fe-B系永久磁石よりも簡易な表面処理でも十分な耐食性を得ることができると思われる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、R-Fe-B系ナノコンポジット磁石のバルク磁石は、まだ市販されるに至っていない。

【0008】

その主な原因の一つは、ナノコンポジット磁石用急冷合金粉末を用いて十分に密なバルク成形体を形成することが困難なことにある。これは、従来のR-Fe-B系永久磁石の製造過程においては、上述した希土類元素の含有率が高い相が熱間成形時に液相となり、この液相がバルク成形体の密化に寄与するのにに対し、R-Fe-B系ナノコンポジット磁石の製造過程においては液相が形成されないためと考えられる。

【0009】

さらに、ナノコンポジット磁石用急冷合金粉末を用いてある程度の密度のバルク成形体を得られても、バルク成形体の表面に多くの空隙や孔が形成されると、バルク成形体に表面処理を施して表面に被膜を形成しても、耐食性を十分に向上できないことがある。これは、単純にバルク成形体の密度の問題ではなく、空隙や孔の分布に依存することを種々の実験から見出した。

【0010】

10

20

30

40

50

本発明はかかる諸点に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、R-Fe-B系ナノコンポジット磁石のバルク成形体の密度を向上させるとともに、耐食性に優れたR-Fe-B系のナノコンポジットバルク磁石およびその製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明によるバルク磁石の製造方法は、少なくとも1種の硬磁性相および少なくとも1種の軟磁性相を有するナノコンポジットバルク磁石の製造方法であって、粒径が $53\mu\text{m}$ 以下の第1粒子を10質量%以上含む、R-Fe-B系の急冷合金粉末を準備する工程と、前記急冷合金粉末を熱間成形することによってバルク成形体を得る工程とを包含することを特徴とする。

10

【0012】

前記急冷合金粉末は、粒径が $106\mu\text{m}$ 超の第2粒子を含み、前記第2粒子のうちの個数百分率で60%以上の粒子のアスペクト比が0.4以上であることが好ましい。

【0013】

ある好ましい実施形態において、前記急冷合金粉末を準備する工程は、合金溶湯を急冷することによって、厚さが $60\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下の急冷合金を作製する工程と、前記急冷合金を粉砕する工程とを包含する。

【0014】

前記急冷合金粉末の質量基準の粒度分布は、少なくとも2つのピークを有し、前記少なくとも2つのピークは、 $106\mu\text{m}$ 以下にある少なくとも1つのピークを含むことが好ましい。

20

【0015】

ある実施形態において、前記バルク成形体は α -Fe相を含む。あるいは、前記バルク成形体は鉄基化合物相を含んでもよい。

【0016】

ある好ましい実施形態において、前記バルク成形体に表面処理を行う工程をさらに包含する。

【0017】

本発明によるバルク磁石は、上記のいずれかの製造方法によって製造されることを特徴とする。

30

【0018】

好ましい実施形態において、バルク磁石は、バルク成形体と、前記バルク成形体の表面に形成された被膜とを有する。前記被膜の厚さは $5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0019】

【発明の実施の形態】

本発明のナノコンポジットバルク磁石の製造方法は、粒径が $53\mu\text{m}$ 以下の第1粒子を10質量%以上含むR-Fe-B系ナノコンポジット磁石用急冷合金粉末を準備する工程と、この急冷合金粉末を熱間成形することによってバルク成形体を得る工程とを包含する。

【0020】

本発明に用いられるR-Fe-B系ナノコンポジット磁石用急冷合金粉末としては、希土類元素（イットリウムを含む）から選ばれる少なくとも1種の元素、鉄または鉄と他の遷移金属元素と、元素または元素と炭素とを主成分とし、希土類元素の含有率が10原子%未満のものを好適に用いることができる。

40

【0021】

さらに、本発明に用いられるR-Fe-B系ナノコンポジット磁石用急冷合金粉末は、所定の組成の希土類合金の溶湯をメルトスפיニング法などの急冷法を用いて作製された急冷合金粉末を加熱処理することによって製造されるものが好ましい。最終的なバルク磁石における組織は、平均結晶粒径が 500nm 以下の硬磁性相と軟磁性相とを有するナノコンポジット組織を形成していることが好ましい。

【0022】

50

最終的なバルク磁石における硬磁性相は、 $Nd_2Fe_{14}B$ 型結晶構造を有する硬磁性相（簡単のために単に「 $Nd_2Fe_{14}B$ 相」ということもある。）であり、軟磁性相は、 $\alpha-Fe$ 相および／または鉄基化合物相（例えば、 Fe_3B 相や $Fe_{23}B_6$ 相）などである。

【0023】

ここで、軟磁性相として結晶化によって鉄基化合物相を形成する材料を用いる場合、結晶化が進んだ合金粉末を用いてバルク成形体を形成すると、密化の困難さに起因して、表面の空隙を減少させることが困難となるので、非晶質を含む合金粉末（例えば、非晶質の体積％が30％以上）を用いることが好ましい。

【0024】

このような急冷合金粉末の組成は、組成式 $T_{100-x-y}Q_xR_y$ （ T は、 Fe または、 Co および Ni からなる群から選択された少なくとも1種の元素と Fe とを含む遷移金属元素、 Q は B および C からなる群から選択された少なくとも1種の元素、 R は希土類元素（ Y を含む）の内 La および Ce を実質的に含まない少なくとも1種の希土類金属元素）で表され、組成比率 x および y が、それぞれ、 $10\text{原子}\% \leq x \leq 30\text{原子}\%$ 、 $1\text{原子}\% \leq y < 10\text{原子}\%$ を満足するものであることが好ましく、さらに、 $10\text{原子}\% \leq x \leq 20\text{原子}\%$ 、 $3\text{原子}\% \leq y < 10\text{原子}\%$ を満足することが好ましい。なお、上記組成式では省略したが、全体の10原子％以下の範囲で Fe の一部を Al 、 Si 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Cu 、 Ga 、 Zn 、 Nb 、 Mo 、 Hf 、 Ta 、 W 、 Pt 、 Pb 、 Au からなる群から選択される少なくとも1種の元素などで置換してもよく、また、不可避不純物を含むことがある。 10 20

【0025】

一方、軟磁性相として結晶化によって $\alpha-Fe$ 相を形成する材料は、 $\alpha-Fe$ 相がバルク成形体の密化に寄与するため、本発明により好適に用いることができる。

【0026】

このような急冷合金粉末の組成は、組成式 $T_{100-x-y}Q_xR_y$ （ T は、 Fe または、 Co および Ni からなる群から選択された少なくとも1種の元素と Fe とを含む遷移金属元素、 Q は B および C からなる群から選択された少なくとも1種の元素、 R は希土類元素（ Y を含む）の内 La および Ce を実質的に含まない少なくとも1種の希土類金属元素）で表され、組成比率 x および y が、それぞれ、 $3\text{原子}\% \leq x < 10\text{原子}\%$ 、 $5\text{原子}\% \leq y \leq 11\text{原子}\%$ を満足するものであることが好ましく、さらに、 $5\text{原子}\% \leq x < 10\text{原子}\%$ 、 $6\text{原子}\% \leq y \leq 10\text{原子}\%$ を満足することが好ましい。なお、上記組成式では省略したが、全体の10原子％以下の範囲で Fe の一部を Al 、 Si 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Cu 、 Ga 、 Zn 、 Nb 、 Mo 、 Hf 、 Ta 、 W 、 Pt 、 Pb 、 Au からなる群から選択される少なくとも1種の元素などで置換してもよく、また、不可避不純物を含むことがある。 30

【0027】

さらに、硬磁性相の体積比率が小さい場合、ゆっきなどによって硬磁性相が優先的に腐食され、ナノコンポジット磁石の磁気特性の発現に必要な、硬磁性相と軟磁性相との間の交換相互作用が十分に得られなくなるので、本発明の効果は、硬磁性相の体積比率が高い（例えば、60％以上）ナノコンポジット磁石において顕著に得られる。 40

【0028】

以上の観点から、本発明に用いられる $R-Fe-B$ 系ナノコンポジット磁石用急冷合金粉末の組成としては、上記組成式において、 $5\text{原子}\% \leq x \leq 15\text{原子}\%$ 、 $5\text{原子}\% \leq y < 10\text{原子}\%$ を満足するものが好ましく、軟磁性相が主に $\alpha-Fe$ 相を含むナノコンポジット磁石が得られる、 $5\text{原子}\% \leq x < 10\text{原子}\%$ 、 $6\text{原子}\% \leq y < 8\text{原子}\%$ 、の範囲にあるものがさらに好ましい。

【0029】

上述の組成を有し、最終的に上述の組織を形成するナノコンポジット磁石用急冷合金粉末が、粒径が $53\mu m$ 以下の第1粒子を10質量％以上含むように調整する。これは、急冷 50

法によって得られた急冷合金を、必要に応じて、粉碎および／または分級などによって粒度分布を調節することによって得られる。

【0080】

バルク成形体の作製に供される急冷合金粉末に、粒径が $5.8\mu\text{m}$ 以下の第1粒子を10質量%以上含ませることによって、バルク成形体の密度を高めることが出来るとともに、バルク成形体中に形成される空隙（孔を含む）の分布が均一となり、バルク成形体の表面に形成される空隙が少なく且つ小さくなる。その結果、バルク成形体に表面処理を施し被膜を形成することによって、耐食性に優れたバルク磁石が得られる。

【0081】

特に、本発明によるバルク磁石にめっき法や電着塗装法等の湿式表面処理法を用いて被膜を形成する場合、バルク成形体の表面に形成される空隙が少なく且つ小さいので、処理液が被膜の下に残存することによる耐食性の低下の問題が抑制される。樹脂塗装法を用いる場合には、空隙に残存する溶剤が蒸発する際に被膜にピンホールが形成されることが抑制される。また、蒸着法などの薄膜堆積法を採用する場合には、バルク成形体の空隙部分における被覆不良によって被膜にピンホールが形成されることが抑制される。

【0082】

本発明に用いる急冷合金粉末は、粒径が $1.06\mu\text{m}$ 超の第2粒子を含み、第2粒子のうちの個数百分率で60%以上の粒子のアスペクト比が0.4以上であることが好ましい。以下にこの理由を説明する。

【0083】

MQ粉に代表される従来のR-Fe-B系急冷合金粉末は、アスペクト比（短軸の長／長軸の長さ）が0.3未満であったが、熱間成形過程で液相を形成するため、十分に密なバルク成形体を得られた。すなわち、従来のR-Fe-B系バルク磁石の製造においては、その原料となる急冷合金粉末のアスペクト比は密性を向上させる重要な因子ではなかった。しかしながら、上述したように、ナノコンポジット磁石用急冷合金粉末は、熱間成形過程で液相を形成しないため、アスペクト比が密性に影響することがわかった。

【0084】

そこで、種々検討した結果、急冷合金粉末に含まれる粒径が $1.06\mu\text{m}$ 超の第2粒子のうちの個数百分率で60%以上の粒子のアスペクト比が0.4以上となるように調整することによって、密性を向上させることがわかった。粒径が $1.06\mu\text{m}$ 超の粒子にアスペクト比が0.4以上の粒子を含ませると、圧粉体（粉末成形体）中に形成される空隙の分布が均一になり、この空隙に、上述の第1粒子が分配される結果、熱間成形によってより密なバルク成形体を得られるものと考えられる。さらに、第2粒子の70%以上の粒子のアスペクト比が0.4以上であることがより好ましい。

【0085】

なお、急冷合金粉末中の粒径が $1.06\mu\text{m}$ 超の第2粒子のアスペクト比は、JIS 8801 準拠のふるいを用いて、粒径が $1.06\mu\text{m}$ 以下の粒子を取り除いた後、電子顕微鏡など、粒子形状がわかる装置を用いて、個々の粒子のアスペクト比を計測し、（アスペクト比が0.4以上の粒子数／計測した粒子の総数）から求めた。

【0086】

なお、急冷合金粉末の平均粒径は、密性の観点から、 $300\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $50\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下の範囲にあることがさらに好ましい。また、急冷合金粉末の95質量%以上の粒径が $300\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0087】

また、急冷合金粉末の質量基準の粒度分布が少なくとも2つのピークを有し、そのうちの少なくとも一方が $1.06\mu\text{m}$ 以下にあるように、粒度分布を調整すると、密性をさらに向上することが出来る。なお、質量基準の粒度分布は、JIS 8801 準拠のふるいを用いて求める。

【0088】

上述のようなアスペクト比の粒子を含む急冷合金粉末は、メルトスピニング法やストリッ

10

20

30

40

50

フキャスト法を用いて、合金溶湯を急冷することによって、厚さが $60\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下の急冷合金を作製し、得られた急冷合金を粉砕することによって、効率的に作製することができる。なお、粒径が小さなものほどアスペクト比が大きくなる傾向にあるので、 $106\mu\text{m}$ 超の粒子の 60% （個数百分率）の以上の粒子のアスペクト比が 0.4 以上となるように粉砕すれば、 $106\mu\text{m}$ 以下の粒子の 60% （個数百分率）超の粒子のアスペクト比が 0.4 以上となる。粉砕は、例えば、パワーミル装置で粒径が約 $850\mu\text{m}$ 以下となるまで急冷合金を粗粉砕した後、ビンディスクミル装置によって粒径が約 $150\mu\text{m}$ ～約 $300\mu\text{m}$ となるまで粉砕する。

【0039】

また、ガスアトマイズ法を用いてナノコンポジット磁石用急冷合金粉末を作製してもよい。ガスアトマイズ法を用いて合金溶湯から合金粉末を作製する場合は、急冷によって、アスペクト比が 0.4 以上の粒状の粉末粒子が得られるため、その後粉砕工程を別途行う必要は無い。なおガスアトマイズ法による場合は、冷却が粉末粒子の内部にまで均質に達成されるように粉末粒子のサイズを $150\mu\text{m}$ 以下に調節することが好ましい。

【0040】

なお、バルク成形体の形成に供される急冷合金粉末は、急冷したものをそのまま用いても良いし、適宜、結晶化のための熱処理を施してから用いても良い。粉砕や粒度調整は、熱処理の前でも後でも良い。また、熱処理を施した粉末と熱処理を施していない粉末とを混合して用いても良い。

【0041】

上述のように準備したナノコンポジット磁石用急冷合金粉末を熱間成形することによって、バルク成形体を作製する。このとき、急冷合金粉末に、 10 体積％未満の金属粉末（例えば、 Al ）や無機粉末（例えば、ガラス、酸化ケイ素）を混合しても良い。

【0042】

熱間成形の方法としては、放電プラズマ焼結法やホットプレス法などを採用することができる。また、目的とするバルク成形体の形状に応じて、圧縮成形、押出し成形などを適宜併用することができる。

【0043】

放電プラズマ焼結法は、例えば、図1に示す放電プラズマ焼結装置を用いて実行することができる。

【0044】

この装置は、水冷チャンバ26と、その内部に位置する焼結ダイス27と、この焼結ダイス27内の粉体に圧力を与えるための上部パンチ28aおよび下部パンチ28bとを備えている。上部パンチ28aおよび下部パンチ28bは、特殊加圧機構29によって押圧されるとともに、特殊焼結電源31によって粉体に通電を行うことができるように構成されている。特殊焼結電源31は、上部パンチ電極30aおよび下部パンチ電極30bを介して、ダイス27内の粉体に電力を投じ、放電プラズマを形成する。特殊加圧機構29および特殊焼結電源31は制御装置32によって制御される。焼結ダイス27、上部パンチ28aおよび下部パンチ28bの材料としては、カーボン、超硬合金などの公知の材料を用いることができる。

【0045】

このような装置を用いて行う放電プラズマ焼結法では、直流電流とパルス電流列とを重ねて流し、それによって、アーク放電に移行する直前の過度アーク放電現象を利用するため、加圧下で効果的な焼結を行うことができる。より詳しくは、圧粉体粒子間隙に直接パルス状の電気エネルギーを投入し、火花放電によって瞬時に発生する高温プラズマのエネルギーを焼結に利用する。そのため、急速昇温が可能であり、原料粉末の粒成長を制御しやすい。このように放電プラズマ焼結法は、短時間で密な焼結体を形成するのに適しているため、本発明のようにナノコンポジットバルク成形体を作製する上で好適である。

【0046】

このような装置によって 10MPa 以上の圧力を急冷合金粉末に印加すれば、 400°C ～

10

20

30

40

50

850℃程度の焼結温度で良質のバルク成形体を得ることができる。最適な圧力範囲は、急冷合金粉末の組成によって異なるが、50MPa以上500MPa以下の範囲にあることが好ましい。

【0047】

本発明では、上述のような急冷合金粉末を用いているので、合金真密度の90%以上の密度を有するバルク成形体を得ることができ、さらに、バルク成形体の表面に形成される孔は少なく且つ小さい。従って、このようにして得られたバルク成形体に表面処理を行うことによって、耐食性に優れたバルク磁石が得られる。

【0048】

なお、熱間押出し成形法などを用いて、バルク成形体に塑性加工を施すことにより、磁気異方性を付与することができる。また、バルク成形体にさらに熱処理を施すことによって、磁気特性を最適化してもよい。さらに、最終的に必要とされる寸法精度を得たり、あるいは、バルク成形体の表面の酸化層を除去するために、研削などの種々の加工を施しても良い。

【0049】

表面処理方法としては、公知の方法を広く用いることができる。表面処理によって形成される保護膜は、無機材料（金属、セラミック、無機高分子など）でも有機材料（低分子、高分子など）や無機・有機複合材料を用いることもできる。これらの保護膜は、用いる材料に応じて、種々の方法で形成することができる。

【0050】

例えば、金属膜は、めっき法（電解めっきおよび無電解めっき法など）や種々の薄膜堆積技術（真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタ法、イオンビーム法など）さらに、SnやZnなどの低融点の熔融金属に浸漬し冷却する方法などを採用することができる。金属被膜としては、アルミニウム、チタニウム、ニッケル、銅、クロムおよびこれらを含む合金を用いて形成することが好ましく、バルク磁石を装置に固定する際に用いる接着剤との接着性、表面清浄性など、用途に応じて適宜選択すればよい。

【0051】

セラミックス材料の膜は、金属膜と同様に薄膜堆積技術を用いて形成しても良いし、ソルゲル法を利用する場合の処理液やアルカリ珪酸塩水溶液などを使用し、ディッピング法やスプレー法などを用いて形成しても良い。また、電気泳動電着法などを採用しても良い。

【0052】

樹脂膜は、有機高分子材料を用いて、電着塗装、スプレー塗装、静電塗装、ディップ塗装、ロールコート法などの種々の方法を用いて形成できる。また、同様の方法で、無機高分子材料（例えばシリコン樹脂）の膜を形成することもできる。

【0053】

また、カップリング剤（シラン系、チタネート系、アルミネート系、ジルコネート系など）やベンゾトリアゾールなどの低分子量有機材料を用いて保護膜を形成することもできる。これらの低分子有機材料は、溶液としてバルク成形体に種々の方法で付与することができる。

【0054】

また、種々の方法で微粒子を被着（堆積）することによって保護膜を形成することもできる。微粒子としては、Al、Zn、Ni、Cu、Fe、Co、Sn、Pb、Au、Agなどの金属微粒子、SiO₂、Al₂O₃、ZrO₂、MgO、TiO₂、ムライト、チタン酸塩、けい酸塩などの金属酸化物および複合金属酸化物（ガラスを含む）、TiN、AlN、BN、TiC、TiCN、TiB₂などのセラミック微粒子、ポリテトラフルオロエチレン、アクリル樹脂などの樹脂微粒子、カーボンブラックやMoS₂などが挙げられる。

【0055】

なお、これらの微粒子をバルク成形体の表面に固定するために、必要に応じてバインダを用いてもよい。バインダの材料としては、クロム酸やモリブデン酸、リン酸およびこれら

の塩などの無機材料、カップリング剤などの低分子量有機化合物、有機樹脂などの高分子化合物などを用いることができる。

【0056】

バルク成形体の表面に微粒子を固定する方法としては、予め微粒子とバインダを混合したものをスプレー法やディッピング法などの塗布法を用いてもよいし、バルク成形体の表面に予め形成したバインダ層に微粒子を機械的な力を利用して付着させても良い。また、必要に応じて、加熱処理を施し、微粒子をさらに強固にバルク成形体表面に固着させても良い。

【0057】

保護膜は成形上がりのバルク成形体に新たな膜として形成するだけでなく、バルク成形体の表面を改質することによって形成してもよい。バルク成形体表面における磁粉との反応を利用してよい。例えば、リン酸処理、リン酸亜鉛処理、リン酸マンガン処理、リン酸カルシウム処理、リン酸クロメート処理、クロム酸処理、ジルコニウム酸処理、タングステン酸処理、モリブデン酸処理などの種々の化成処理を挙げることができる。

【0058】

ここで本発明におけるバルク成形体中の希土類元素（典型的にはNd）の含有率が低いので、鉄鋼の分野で一般に用いられている化成処理を用いても、十分な耐食性を得ることができる。

【0059】

さらには、バルク成形体の表面を種々の方法で酸化することによって適当な厚さの酸化膜を形成してもよい。ここで、本発明におけるナノコンポジット磁石は、本質的に、希土類元素に富んだ相（典型的にはNdリッチ相）を含まないため、耐食性、特に湿潤下での耐食性に優れた酸化膜を形成することができる。

【0060】

また、上述したように、本発明のバルク成形体は本質的に空隙を少なくできるため、耐食性に優れ、且つ、各種表面処理に適しているが、過酷な環境で使用される場合などには、磁石の信頼性をさらに向上するために、種々の封孔処理を行っても良い。

【0061】

また、上述した表面処理は適宜組み合わせてもよく、例えば、異なる材料を用いて積層膜を形成してもよい。

【0062】

上述したように、本発明によるナノコンポジットバルク成形体は、希土類元素の含有率が従来のMQ2やMQ3に比べて少ないために本質的に耐食性が優れる上に、成形体の表面に形成される空隙が少なく且つ小さいので、従来よりも薄い被膜を形成しても、従来よりも優れた耐食性が得られ、特に、被膜の厚さが5 μm 以下の場合に優れた効果を発揮する。このように被膜の厚さを小さくすることにより、モータなどに組み込んだ際の磁気的なギャップを減少させて、エネルギー効率の高いモータを得ることが可能となる。

【0063】

また、メッキなどの湿式表面処理を行う場合、ナノコンポジットバルク成形体の構成成分が処理液中に溶出する量が、MQ2やMQ3磁石よりも少ないので、処理液の管理・交換のための工程を削減することができる利点も得られる。

【0064】

【実施例】

（実施例A）

絶対圧力が30 kPaのアルゴン雰囲気中で、厚さ5～15 μm のクロムめっき層を形成した直径350 mmの銅合金性冷却ロールを15 m/minの周速度で回転し、メルトスビニング法（単ロール法）によって、Nd_{5.5}Fe₆₆B_{18.5}Co₅Cr₅の組成（原子比）を有する急冷合金の薄帯を作製した。

【0065】

得られた急冷合金薄帯の結晶構造をX線回折で測定した結果、薄帯のほぼ100%が非晶

10

20

30

40

50

質であった。

【0066】

上記急冷合金の薄帯をパワーミルおよびピンディスクミルを用いて粉碎した後、JIS 8801 準拠の標準ふるいを用いて分級し、表1のように粒度調整を行い、実施例1、2および比較例1の急冷合金粉末とした。

【0067】

【表1】

粒度	割合(質量%)		
	実施例1	実施例2	比較例1
38 μ m以下	15	5	1
38 μ m超53 μ m以下	15	5	1
53 μ m超75 μ m以下	25	10	10
75 μ m超106 μ m以下	10	10	10
106 μ m超125 μ m以下	25	15	15
125 μ m超150 μ m以下	5	20	22
150 μ m超180 μ m以下	5	15	15
180 μ m超212 μ m以下	0	5	5
212 μ m超250 μ m以下	0	5	5
250 μ m超300 μ m以下	0	5	5
300 μ m超	0	5	11

10

20

【0068】

それぞれの粉末を構成する粒子のうち、粒径が106 μ mを超える粒子200個について、電子顕微鏡でアスペクト比を求めた結果、0.4以上のものが、実施例1は91%、実施例2は約62.5%、比較例1は52%であった。

30

【0069】

実施例1、2および比較例1のサンプル11.78gを以下の方法で熱間圧縮成形を行うことにより、直径20mm、高さの5mm（狙い寸法）円形状のバルク磁石とした。

【0070】

熱間圧縮成形装置としては、図1に示した放電フラスマ焼結装置を用い、超硬合金製のダイスとパンチを使用した。

【0071】

合金粉末を金型に投入し、放電フラスマ焼結装置にセットし、装置内を1Pa以下に減圧した後、196MPaの加圧下で放電フラスマ焼結（パルス通電焼結）を行った。

【0072】

なお、放電フラスマ焼結時の温度は、超硬合金製のダイスに穴を開け、熱電対を挿入して測定した。

40

【0073】

パルス通電焼結による昇温速度は40℃/minとし、その後、670℃で5分間保持し、その後通電を止めて放冷した。得られたバルク成形体は、合金真密度の94%の密度に密化されていた。

【0074】

上記バルク成形体10個をバレル研磨し、表面の酸化層を除去した後、直径2mmのステールボールといっしょに耐熱プラスチック製のバレル治具に投入した。上記バレルを回転数5rpmで、硝酸ナトリウム0.2mol/L、硫酸1.5vol%からなる液温30

50

℃の処理液に4分間浸漬した後、直ちに $1\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下のイオン交換水で30秒間超音波洗浄し、その後速やかにめっきを開始した。

【0075】

その後、硫酸ニッケル・6水和物 $240\text{g}/\text{L}$ 、塩化ニッケル・6水和物 $45\text{g}/\text{L}$ 、ホウ酸 $30\text{g}/\text{L}$ 、光沢剤として2-ブチン-1、4ジオールを $0.2\text{g}/\text{L}$ 、サッカリン $1\text{g}/\text{L}$ 用いた $\text{pH}=4.2$ （炭酸ニッケルで調整）、液温 50°C のめっき浴を使用し、電流密度 $0.2\text{A}/\text{dm}^2$ で100分間電解めっきを行い、ニッケルめっき被膜を形成したのち、磁石をバレルから取り出し、水洗を行った。蛍光X線膜厚計で測定しためっき被膜の膜厚（磁石5個の平均値）を表2に示す。

【0076】

得られた磁石10個を 80°C 90%の高温高湿下に500時間放置したあとの磁石の外観を調査した。なお、外観は目視で、発錆、被膜のフクレなどの異常は認められなかったものを合格とした。結果を表2に示す。

【0077】

表2から明らかなように、 $53\mu\text{m}$ 以下の粒子の含有率が少ない合金粉末を用いた比較例に比べ、 $53\mu\text{m}$ 以下の粒子を10質量%以上含む実施例のバルク磁石の耐食性が優れていることがわかる。

【0078】

特に、実施例1に用いた合金粉末は、粒径が $106\mu\text{m}$ 超の粒子のうちアスペクト比が0.4を超える粒子の割合が多く、さらに、その質量基準の粒度分布に2つのピークを有し、且つ、一方のピークが $106\mu\text{m}$ 以下にあり、その結果、バルク成形体の表面に形成される孔がさらに少なく且つ小さいため、優れた耐食性を示している。

【0079】

【表2】

	膜厚(μm)	合格数
実施例1	10.8	10/10
実施例2	11.3	8/10
比較例1	11.5	2/10

【0080】

また、実施例1の磁石について高温高湿下放置前後における磁石特性をBHトレースを用いて評価した。結果を表3に示す。高温高湿放置による磁気特性の低下はほとんど見られなかった。

【0081】

【表3】

	Br(T)		HcJ(kA/m)		(BH)max(kJ/m ³)	
	放置前	放置後	放置前	放置後	放置前	放置後
実施例1	0.91	0.91	315.9	314.2	63.4	62.8

【0082】

（実施例B）

Nd: 8.9原子%、B: 12.6原子%、Ti: 3.0原子%、C: 4原子%、Nb: 1原子%、残部Feの合金組成になるように配合した原料5kgを坩堝内に投入した後、

50 kPaに保持したAr雰囲気中にて高周波誘導加熱により合金溶湯を得た。

【0083】

ストリップキャスト法を用いて急冷合金を得た。具体的には、坩堝を傾転することによって、上記合金溶湯をシュートを介して、ロール表面周速度14m/秒にて回転する純銅製の冷却ロール（直径250mm）上に供給し、合金溶湯を急冷した。なお、ロールに溶湯を供給する際には、シュート上で溶湯を2条に分流し、その際の溶湯の供給速度は坩堝の傾転角度を調整することにより、1条あたり1.3kg/分に調整した。

【0084】

得られた急冷合金の平均厚さは85μmでその標準偏差はδは13μmであった。得られた急冷合金の一部を850μm以下に粉碎した後、フープベルト炉を用い、Ar粒気下、ベルト送り速度100mm/分にて780℃に保持した炉内へ粉末を20g/分の供給速度で投入することによって熱処理を施した磁粉の結晶構造を粉末X線回折法を用いて解析した結果、Nd₂Fe₁₄B相とFe₂₃B₆相およびα-Fe相から構成されていた。

【0085】

次に、上記急冷合金ピンディスクミルを用いて粉碎した後、JIS8801の標準ふるいを用いて分級を行った後、表4のような粒度分布を持つ磁粉になるように調整した。

【0086】

【表4】

粒度	割合(質量%)	
	実施例3	比較例2
38μm以下	10	2
38μm超53μm以下	20	2
53μm超75μm以下	25	10
75μm超106μm以下	30	10
106μm超125μm以下	10	15
125μm超150μm以下	5	25
150μm超180μm以下	0	15
180μm超212μm以下	0	8
212μm超250μm以下	0	5
250μm超300μm以下	0	5
300μm超	0	5

【0087】

実施例3および比較例2のサンプル11.78gを以下の方法で熱間圧縮成形を行うことにより、直径20mm、高さの5mm（狙い寸法）の円柱状のバルク磁石とした。

【0088】

熱間圧縮成形装置としては、放電プラズマ焼結装置を用い、超硬合金製のダイスとパンチを使用した。

【0089】

粉末を金型に投入し、放電プラズマ焼結装置にセットし、装置内を1Pa以下に減圧した後、300MPaの加圧下で放電プラズマ焼結（パルス通電焼結）を行った。

【0090】

なお、放電プラズマ焼結時の温度は、超硬合金製のダイスに穴を開け、熱電対を挿入して測定した。

【0091】

パルス通電焼結による昇温速度は $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とし、その後、 780°C で5分間保持し、その後通電を止めて放冷した。

【0092】

上記バルク成形体10個に対して投射材としてアランダム井180（新東プレーター製）を用いて、ショットブラストを行い、上記バルク成形体の表面の酸化層を除去した。

【0093】

▲1▼モノメチルトリエトキシシラン、▲2▼液相法で作製した平均粒径 25nm の SiO_2 微粒子をメタノールで分散したもの、▲3▼水、▲4▼イソプロピルアルコールをそれぞれ用意し、▲1▼から▲4▼の各成分を用いて、ソルゲル法にて表面処理液を調整した。モノメチルトリエトキシシランと SiO_2 は重量比で等量（ただし、モノメチルトリエトキシシランは SiO_2 換算したもの）とし、これらをあわせて15質量％の溶液（溶媒は上記メタノール＋イソプロピルアルコール）となるようにした。また、モノメチルトリエトキシシランと水の比を1：2.4とし、粘度が 1.8cP となるように処理液を調整した。

10

【0094】

上記バルク成形体の表面に上記処理液を塗布し、 $200^{\circ}\text{C} \times 20\text{min}$ 熱処理を行った。得られた被膜の膜厚（破断面の電子顕微鏡観察で測定）を表4に示す。

【0095】

得られた磁石5個を 80°C 、90％の高温高湿下に100時間放置したあとの磁石の外観を調査した。なお、外観は目視で、発錆、被膜のフクレなどの異常は認められなかったものを合格とした。結果を表5に示す。

20

【0096】

【表5】

	膜厚(μm)	合格数
実施例3	2.1	5/5
比較例2	2.2	2/5

30

【0097】

（実施例C）

実施例3と同様の方法で放電プラズマ焼結を行ったバルク成形体10個に対して投射材としてアランダムA井180（新東プレーター製）を用いて、ショットブラストを行い、上記バルク成形体の表面の酸化層を除去した。

【0098】

蒸着装置（真空槽の内容積が 2.2m^3 で、ステンレス製メッシュ金網で作製された円筒形バレルを回転させるとともに、ワイヤー状金属蒸着材料を溶融蒸発部に供給しながら蒸着処理が行えるもの：例えば、特開2001-32062号公報の図1と同様の構成）の円筒形バレルに磁石体を投入し、真空槽内を全圧が $1.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下になるまで真空排気した後、アルゴンガスを真空槽内の全圧が 1Pa になるように導入した。

40

【0099】

その後、バレルの回転軸を 1.5rpm で回転させながら、バイアス電圧 -500V の条件下、15分間グロー放置によるスパッタリングを行って磁石表面を清浄化した。

【0100】

続いて、バレルの回転軸を 1.5rpm で回転させながら、上記アルゴンガス雰囲気下、バイアス電圧 -100V の条件下、蒸着材料としてアルミニウムワイヤーを用い、これを加熱してイオン化し、5分間イオンプレーティング法にてバルク成形体の表面にアルミニウム被膜を形成した。

50

【0101】

蛍光X線膜厚計で測定したアルミニウム被膜の膜厚（磁石5個の平均値）は10.5 μm であった。

【0102】

その後、表面アルミニウム被膜を有するバルク磁石をプラスト加工装置に投入し、 N_2 ガスからなる加圧気体とともに、投射材としてGB-AG（新東プレーター製）を用い、投射圧0.2 MPaにて15分間噴射して、ピーニング処理を行った。

【0103】

得られた磁石を80℃、90%の高温高湿下に2000時間放置したが、発錆、被膜のフクレなどの異常は認められなかった。また、得られた磁石を、嫌気性接着剤（ロックタイト366、ヘンケルジャパン製）を用いて、鋳鉄製の治具に接着し、圧縮せん断接着試験を行った結果、28.5 MPaであった。この値は本接着剤の硬化後の破壊強度に相当しており、本発明によるバルク磁石は優れた接着性を有していることが分かった。

10

【0104】

【発明の効果】

上述したように、本発明によると、R-Fe-B系ナノコンポジットバルク磁石の密度が向上するとともに、バルク成形体の表面に形成される空隙が少なく且つ小さくなるので、耐食性が向上する。従って、このバルク成形体に表面処理を施すことにより、従来より薄い被膜で、従来と同等以上の耐食性を有するバルク磁石が得られる。

【図面の簡単な説明】

20

【図1】本発明に好適に用いられる放電プラズマ焼結装置の構成を示す模式図である。

【符号の説明】

26 水冷チャンバ

27 焼結ダイス

28a 上部パンチ

28b 下部パンチ

29 特殊加圧機構

30a 上部パンチ電極

30b 下部パンチ電極

31 特殊焼結電源

32 制御装置

30

【図 1】

